

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-360148

(43)Date of publication of application : 14.12.1992

---

(51)Int.Cl. G03G 5/06  
C09B 57/00  
C09B 67/50  
G03G 5/06

---

(21)Application number : 03-136790

(71)Applicant : MITA IND CO LTD

(22)Date of filing : 07.06.1991

(72)Inventor : TANAKA MASAFUMI  
SAKUMA TADASHI  
FUKAMI TOSHIYUKI

---

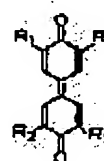
(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC ORGANIC LAMINATE PHOTOSENSITIVE BODY

---

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enhance initial acceptance potential and durability, to lower residual potential, and to improve sensitivity by incorporating an asymmetric substituted diphenoquinone derivative of specified high concentration in an electron transfer layer.

CONSTITUTION: The electric charge generating layer and the electron transfer layer are formed on a conductive substrate. The electron transfer layer contains, in an amount of 10-60wt.% of the sum of a binder resin and the electron transfer material, the asymmetric substituted type diphenoquinone derivative represented by formula I in which each of R1 and R2 is alkyl or aryl and R1 has large number of carbon atoms than that of R2. The charge generating layer containing the charge generating having an ionization potential of 5.3-5.6eV is combined with the charge transfer layer, thus permitting the residual potential of the photosensitive body to be made still lower, and sensitivity to be more enhanced.



---

LEGAL STATUS

---

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

This Page Blank (uspto)

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**This Page Blank (uspto)**

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 1 3	8305-2H		
C 0 9 B 57/00		A 8619-4H		
67/50		Z 7306-4H		
G 0 3 G 5/06	3 7 1	8305-2H		

審査請求 未請求 請求項の数6(全9頁)

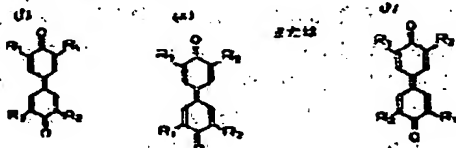
(21)出願番号	特願平3-136790	(71)出願人	000006150 三田工業株式会社 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号
(22)出願日	平成3年(1991)6月7日	(72)発明者	田中 雅史 大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内
		(72)発明者	佐久間 忠司 大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内
		(72)発明者	深見 季之 大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 鈴木 郁男

(54)【発明の名称】 電子写真用有機積層感光体

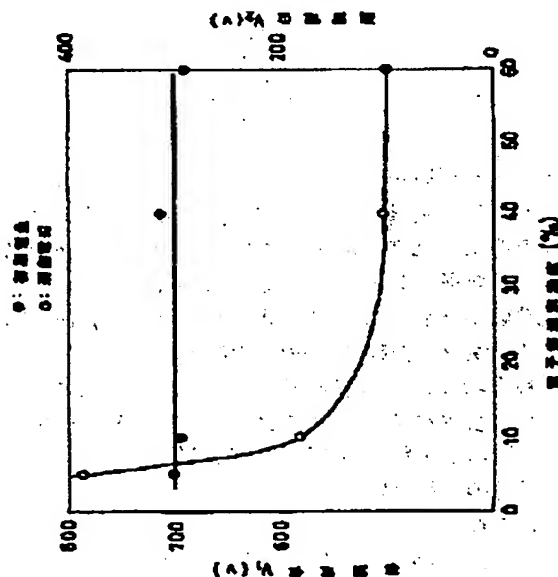
(57)【要約】 (修正有)

【目的】 正帯電が可能で、初期電位が高いレベル及び残留電位が低いレベルに抑制され、その結果優れた感度を示し、耐久性にも優れた電子写真用有機感光体を提供するにある。

【構成】 導電性基体上に電荷発生剤層及び電子輸送層をこの順序に設けてなる電子写真用有機積層感光体において、電子輸送層に、樹脂と電子輸送剤との合計量を基準にして1.0乃至6.0重量%の一般式(1)～(3)で示される非対称置換型ジフェノキノン誘導体



(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>の各々はアルキル基、又はアリール基であって、基R<sub>1</sub>に比して基R<sub>2</sub>の方が大きい炭素原子を有するものとする。)を含有させる。



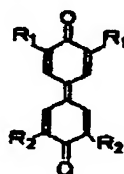
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性基体上に電荷発生剤層及び電子輸送層をこの順序に設けてなる電子写真用有機積層感光体において、電子輸送層が、樹脂と電子輸送剤との合計量を基準にして10乃至60重量%の非対称置換型ジフェノキノン誘導体を含有することを特徴とする正帯電用有機積層感光体。

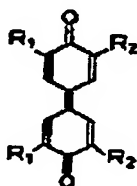
【請求項2】 電荷発生剤層が5.3乃至5.6 eVのイオン化ポテンシャルを有する電荷発生剤を含有するものである請求項1記載の有機積層感光体。

【請求項3】 電荷発生剤がX型無金属フタロシアニンである請求項1記載の有機積層感光体。

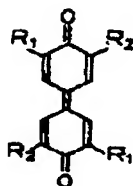
【請求項4】 ジフェノキノン誘導体が式【化1】



【化2】



または  
【化3】



式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>の各々はアルキル基、又はアリール基であつて、基R<sub>1</sub>に比して基R<sub>2</sub>の方が大きい炭素原子を有するものとする。で表されるジフェノキノン誘導体である請求項1記載の有機積層感光体。

【請求項5】 電子輸送層が5乃至50 μmの膜厚を有する請求項1記載の有機積層感光体。

【請求項6】 電子輸送層が全固形分当たり0.1乃至50重量%の立体障害性フェノール系酸化防止剤を含有する請求項1記載の有機積層感光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、複写機、レーザプリンター等に使用される電子写真用有機積層感光体に関するもので、より詳細には、正帯電が可能で、初期電位が高く、残留電位が低く、感度が向上し、且つ耐久性に優れ

(2)

特開平4-360148

(2)

2

た電子写真用有機積層感光体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】デジタル光学系を用いた電子写真複写には、通常700nm以上の波長を有する光源が使用されている。この波長領域に感度を有する感光体として、有機感光体(OPC)、アモルファスシリコン(α-Si)、一部のセレン感光体等が知られているが、感度、コスト等の総合的見地から、この分野ではOPCを使用するケースが多い。

【0003】有機感光体としては、電荷発生層(CGL)と電荷輸送層(CTL)とを積層した所謂機能分離型の有機感光体、即ち積層型の感光体が多いが、電荷輸送物質の媒質中に電荷発生物質を分散させた単層分散型の有機感光体も既に知られている。

【0004】この種の感光体の電荷輸送物質としては、キャリア移動度の高いものが要求されているが、キャリア移動度の高い電荷輸送剤は殆どが正孔輸送性であるため、実用に供せられているものは負帯電型の有機感光体に限られている。しかしながら、負帯電型の有機感光体では、負極性コロナ放電を利用するためオゾンの発生量が多く、環境を汚染する、感光体を劣化する等の問題があり、これを防止するため、オゾンが発生させない格別の帯電システムや、生成オゾンを分解するシステム、装置内のオゾンを排気するシステム等、格別のシステムを必要とし、プロセスやシステムが複雑化するという欠点がある。

【0005】電子輸送能を有する電荷輸送物質の数少ない例として、特開平1-206349号公報には、ジフェノキノン構造を有する化合物が電子写真感光体用電荷輸送剤として提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする問題点】前述した、ジフェノキノン誘導体は結着剤樹脂との相溶性も良く、良好な電子輸送能を示すと言われているが、このジフェノキノン誘導体を用いた積層感光体では、未だ残留電位が高く、実用面での感度が十分でないという欠点がある。

【0007】この理由は、ジフェノキノン誘導体が対称性のよい剛直な化学構造をとるため、溶解性に乏しく、電子輸送層中に高濃度に含有させることが困難であること及び電子輸送層への電荷(電子)の注入の効率が概して低く、このため電子輸送層中や電子輸送層と電荷発生層との界面で電子がトラップされ易いためと思われる。

【0008】本発明者等は、ジフェノキノン誘導体の内でも非対称置換型のジフェノキノン誘導体は結着剤中に高濃度に含有させることが可能であり、このものを電子輸送層中に10乃至60重量%の高濃度で含有させると、初期電位が高く、残留電位が低く、感度が向上し、且つ耐久性に優れた電子写真用有機積層感光体が得られることを見いだした。また、本発明者等は、この際電荷(電子)発生層としてイオン化ポテンシャルが特定の範

3

囲にあるものを選択し、これを非対称置換型のジフェノキノン誘導体の輸送層と組み合わせると、感光体の残留電位を一層低下させ、感度を一層向上させ得ることを見出した。

【0009】本発明の目的は、正帯電が可能で、初期電位が高いレベル及び残留電位が低いレベルに抑制され、その結果優れた感度を示し、耐久性にも優れた電子写真用有機感光体を提供するにある。

【0010】

【問題点を解決するための手段】本発明によれば、導電性基体上に電荷発生剤層及び電子輸送層をこの順序に設けてなる電子写真用有機積層感光体において、電子輸送層が、樹脂と電子輸送剤との合計量を基準にして10乃至60重量%の非対称置換型ジフェノキノン誘導体を含むことを特徴とする正帯電用有機積層感光体が提供される。

【0011】本発明によればまた、上記電荷発生剤層が5.3乃至5.6 eVのイオン化ポテンシャルを有する電荷発生剤を含有するものである有機積層感光体が提供される。

【0012】用いるジフェノキノン誘導体は、前記「化1」「化2」または「化3」で示されるものが好ましい。

【0013】

【作用】既に指摘した通り、本発明によれば、ジフェノキノン誘導体の内でも非対称置換型のジフェノキノン誘導体を結着剤中に10乃至60重量%の濃度で含有させ、これを電子輸送層として用いることにより、初期電位が高く、残留電位が少なく、感度の向上した正帯電型有機積層感光体となる。また、電荷発生剤層として5.3乃至5.6 eVのイオン化ポテンシャルを有する電荷発生剤を含有するものを、上記電子輸送層と組み合わせることにより、感光体の残留電位を一層低下させ、感度を一層向上させることが可能となる。

【0014】図1は、電荷発生層及び電子輸送層の積層物からなり且つ電子輸送層中の非対称置換型ジフェノキノン誘導体の量比を変化させた有機積層感光体（詳細は後述する実施例参照）について、電子輸送層中の非対称置換型ジフェノキノン誘導体の濃度（横軸）と、帯電初期電位（左縦軸）及び帯電露光時残留電位（右縦軸）との関係をプロットしたものである。この図1から、非対称型のジフェノキノン誘導体の濃度を本発明で規定した範囲とすることにより、それ以外の場合に比して初期電位を高いレベルに保持しながら、残留電位を小さいレベルに抑制し、感度を向上させ得ることが了解される。

【0015】本発明者等の研究によると、一般に、電子発生層及び電荷輸送層の積層物からなり且つ電子輸送層中の電子輸送物質の濃度には最適範囲があり、該物質の濃度が高くなると初期電位が低下する傾向があり、逆に該物質の濃度が低くなると残留電位が増大する傾向があ

(3)

(3)

4

る。この最適範囲は、用いる電子輸送物質の具体的種類によってまちまちである。

【0016】更に残留電位に付いて検討すると、上記要因以外に電子輸送物質と結着剤樹脂との相溶性が重大な影響をもたらす。即ち、電子輸送物質が結着剤樹脂に対する相溶性が悪い場合には、電子輸送性が低下するばかりではなく、溶解状態乃至分散状態がミクロ的に不均質となり、この不均質なミクロ部分で電荷がトラップになる傾向がある。

10 【0017】本発明で電子輸送剤としてジフェノキノン誘導体を使用するのは、このものが電子輸送性に優れていることに基づくものであり、これは分子鎖両端末に電子受容性に優れたキノン系酸素原子が結合しており、また分子鎖全体にわたって共役により二重結合があつて、構造内の電子の移動が容易で、しかも電子の授受が容易に行われることに関係しているものと思われる。

【0018】本発明において、ジフェノキノン誘導体として非対称置換型のジフェノキノン、特に「化1」「化2」または「化3」のジフェノキノンを用いることは、20 二重の利点をもたらす。第1に、ジフェノキノンにはあまりにも対称的でしかも剛直な分子構造を有するため、感光層形成に用いる溶媒に対する溶解性が低く、感光層媒質となる樹脂に対しても相溶性が低いという問題があるが、このジフェノキノン類に対してアルキル基又はアリール基等の置換基を導入し、しかもこの導入の仕方を非対称のものとするにより、溶媒に対する溶解性や、樹脂媒質に対する相溶性を向上させて、高濃度の電子輸送剤を分散させることにより、電子輸送性を向上させることができる。第二にジフェノキノン類に置換基、特に高濃度の置換基を導入することにより、電子輸送剤を高濃度で含有させても、初期電位が意外にも低下しないという利点が見られる。これは、この誘導体に立体障害性が付与されることに関連しているものと推定される。以上が総合されて、本発明によれば、初期電位を高いレベルに保持しながら、残留電位を小さいレベルに抑制し、感度を向上させ得るものである。

【0019】図2は、電荷発生層及び上記電子輸送層の積層物からなり且つ電荷発生層中電荷発生剤のイオン化ポテンシャルを変化させた有機積層感光体（詳細は後述する実施例参照）について、電荷発生剤のイオン化ポテンシャル（横軸）と、帯電初期電位（左縦軸）及び帯電露光時残留電位（右縦軸）との関係をプロットしたものである。この図2から、ジフェノキノン誘導体の電子輸送層と組み合わせる電荷発生剤のイオン化ポテンシャルと、感光層の残留電位（低い程見掛けの感度が増大する）との間には一定の関係があり、イオン化ポテンシャルが一定の範囲で、残留電位が最小値乃至その近傍の値を示すことがわかる。

50 【0020】本発明において、電荷発生剤として、イオン化ポテンシャルが前記範囲内にあるものを用いること

によつて、残留電位を低下させ、感度を向上させ得るのは現象として見いだされたものであり、必ずしも以下の説明に限定されないが、次のようなものと考えられる。即ち、電荷発生剤から電子輸送剤への電荷の注入のし易さは、両者のイオン化ポテンシャルのバランスに密接に関連しており、電荷発生層としてイオン化ポテンシャルが特定の範囲にあるものを選択し、これを非対称置換型のジフェノキノン誘導体の輸送層と組み合わせることにより、電荷の注入が容易に行われ、界面での電荷のトラップが減少するためと思われる。

【0021】本発明では、電子輸送層への電荷（電子）の注入の効率を高め、電子輸送層中や電子輸送層と電荷発生層との界面で電子がトラップされる傾向を防止し、残留電位を低く維持できるため、感光体の寿命を著しく高めることが可能となる。また、この感光体では、電子写真学的特性に悪影響を与えることなしに、電子輸送層に全固形分当たり0.1乃至50重量%の立体障害性フェノール系酸化防止剤を含有させることが可能となり、これにより感光体の諸耐性を一層向上させることが可能となる。

【0022】

【発明の好適態様】本発明に用いるジフェノキノン誘導体としては、下記一般式

【化4】

$$(R_1 \text{の炭素数} = R_3 \text{の炭素数}) > (R_2 \text{の炭素数} = R_4 \text{の炭素数}) \dots [I]$$

【数2】

$$(R_1 \text{の炭素数} = R_2 \text{の炭素数}) > (R_3 \text{の炭素数} = R_4 \text{の炭素数}) \dots [II]$$

【数3】

$$(R_1 \text{の炭素数} = R_4 \text{の炭素数}) > (R_2 \text{の炭素数} = R_3 \text{の炭素数}) \dots [III]$$

これらのジフェノキノン誘導体は、一種または二種以上混合して用いることもできる。

【0023】電荷発生剤としては、例えば、セレン、セレン-テルル、アモルファスシリコン、ビリリウム塩、アゾ系顔料、ジスアゾ系顔料、アンサンスロン系顔料、フタロシアニン系顔料、インジゴ系顔料、スレン系顔料、トルイジン系顔料、ピラゾリン系顔料、ペリレン系顔料、キナクリドン系顔料等が例示され、所望の領域に吸収波長域を有するよう、一種または二種以上混合して用いられる。イオン化ポテンシャルが5.3乃至5.6 eVの範囲にあるものが好適であり、特に好適なものとして、次のものが例示される。X型メタルフリーフタロシアニン、オキシチタニルフタロシアニン。

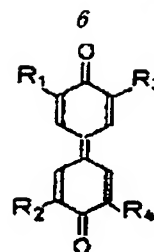
【0024】また、上記の電子輸送剤や電荷発生剤を分散させる樹脂媒質としては、種々の樹脂が使用でき、例えば、スチレン系重合体、アクリル系重合体、スチレン-アクリル系重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、アイオノマー等のオレフィン系重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、アルキッド樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリアリ

(4)

特開平4-360148

(4)

\*



式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ の各々は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等である、で表されるものが使用される。その適当な例は、これに限定されないが、2, 6-ジメチル-2', 6'-ジ-*tert*-ブチルジフェノキノン、2, 2'-ジメチル-6, 6'-ジ-*tert*-ブチルジフェノキノン、2, 6'-ジメチル-2', 6-ジ-*tert*-ブチルジフェノキノン、2, 6, 2', 6'-テトラメチルジフェノキノン、2, 6, 2', 6'-テトラ-*tert*-ブチルジフェノキノン、2, 6, 2', 6'-テトラフェニルジフェノキノン、2, 6, 2', 6'-テトラシクロヘキシルジフェノキノン、等を挙げることができるが、下記式 [I]、[I]

20

【数1】

\*

30

40

50

レート、ポリスルホン、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリエーテル樹脂、フェノール樹脂や、エポキシアクリレート等の光硬化型樹脂等、各種の重合体が例示できる。これらの結着樹脂は、一種または二種以上混合して用いることもできる。好適な樹脂は、スチレン系重合体、アクリル系重合体、スチレン-アクリル系重合体、ポリエステル、アルキッド樹脂、ポリカーボネート、ポリアリレート等である。

【0025】塗布液を形成するのに使用する溶剤としては、種々の有機溶剤が使用でき、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、*n*-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、ジメチルホルムア



(5)

8

7

ミド、ジメチルスルホキシド等、種々の溶剤が例示され、一種または二種以上混合して用いられる。塗布液の固形分濃度は一般に5乃至50%とするのがよい。

【0026】電荷発生層及び電子輸送層を設ける導電性基板としては、導電性を有する種々の材料が使用でき、例えば、アルミニウム、銅、錫、白金、金、銀、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、チタン、ニッケル、インジウム、ステンレス鋼、真鍮等の金属単体や、上記金属が蒸着またはラミネートされたプラスチック材料、ヨウ化アルミニウム、酸化錫、酸化インジウム等で被覆されたガラス等が例示される。一般には、アルミニウム素管、特に膜厚が1乃至50 $\mu\text{m}$ となるようにアルマイト処理を施した素管を用いるのがよい。

【0027】本発明の感光体において、上記導電性基板上に電荷発生層を設ける。電荷発生層形成用の塗布組成物は、前述した樹脂溶液に電荷発生剤を分散させたものであり、電荷発生剤を固形分当たり10乃至80重量%、特に20乃至70重量%の量で層中に含有させるのがよく、またその厚みは0.05乃至5 $\mu\text{m}$ 、特に0.1乃至1 $\mu\text{m}$ の範囲にあるのがよい。尚、塗布液を形成するには、従来公知の方法、例えば、ロールミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェイカーあるいは超音波分散器等を用いて調製し、従来公知の塗布手段により\*

(5) \*塗布、乾燥すればよい。

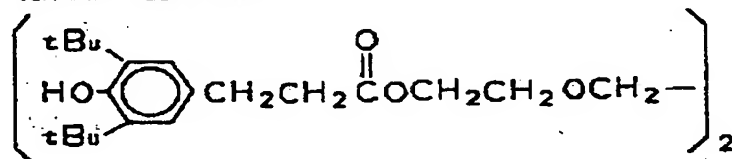
【0028】次いで、電荷発生層上に、電子輸送層を設ける。この電子輸送層は前述した樹脂溶液に非対称性ジフェノキノン誘導体を分散させたものであり、両者の合計固形分当たり10乃至60重量%、特に20乃至50重量%の量で誘導体を含有するべきである。またその厚みは1乃至100 $\mu\text{m}$ 、特に5乃至50 $\mu\text{m}$ の範囲にあるのがよい。

【0029】本発明の感光体形成用組成物には、電子写真学的特性に悪影響を及ぼさない範囲で、それ自体公知の種々の配合剤例えば、酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、一重項クエンチャー、UV吸収剤、軟化剤、表面改質剤、消泡剤、増量剤、増粘剤、分散安定剤、ワックス、アクセプター、ドナー等を配合させることができる。

【0030】本発明によれば、全固形分当たり0.1乃至50重量%の立体障害性フェノール系酸化防止剤を配合すると、電子写真学的特性に悪影響を与えることなく、感光層の耐久性を顕著に向上させ得ることがわかった。適当な酸化防止剤は次の通りである。

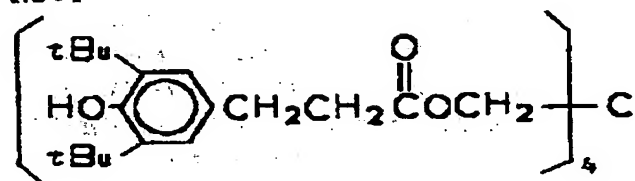
20 【0031】BHT 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール;

【化5】



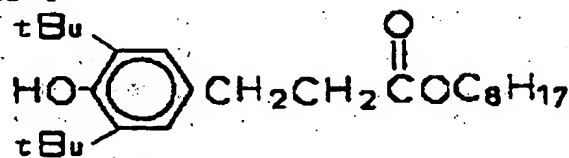
【0032】

【化6】



【0033】

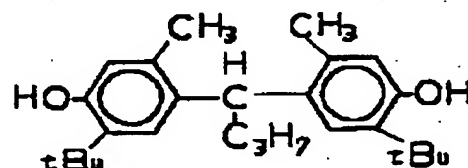
【化7】



【0034】

【化8】

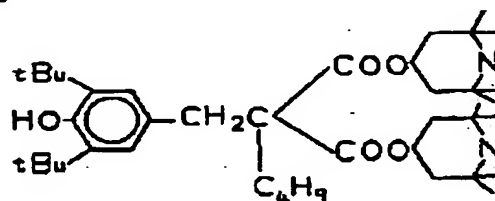
30



【0035】

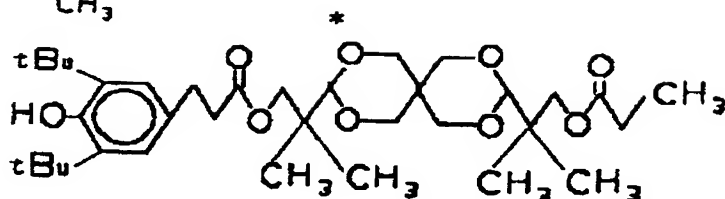
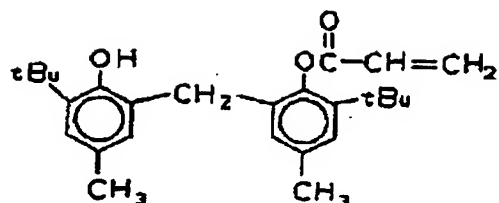
【化9】

40



【0036】

【化10】



(6)

(6)

\* 【0037】

【化11】

## 【0038】

【実施例】以下に、実施例に基づき、本発明をより詳細に説明する。

## 電荷発生剤

I: X型メタルフリーフタロシアニン (IP=5.38 eV)

II: β型メタルフリーフタロシアニン (IP=5.32 eV)

III: オキソチタニルフタロシアニン (IP=5.32 eV)

IV: 1,4-ジチオケト-3,6-ジフェニル-ピロロ-[3,4-c]ピロロピロール (IP=5.46 eV)

V: N,N-ビス(3',5'-ジメチルフェニル)ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボキシルジイミド (IP=5.60 eV)

VI: ジプロモアンサンスロン (IP=5.90 eV)

VII: Mgフタロシアニン (IP=5.16 eV)

## 【0039】電子輸送剤

(A) 2,6-ジメチル-2',6'-ジtert-ブチルジフェノキノン

(B) 2,2'-ジメチル-6,6'-ジtert-ブチルジフェノキノン

(C) 2,6,2',6'-テトラフェニルジフェノキノン

(D) 2,6,2',6'-テトラtert-ブチルジフェノキノン

## 【0040】実施例1~実施例10および比較例1~比較例4

電荷発生剤として表1、表2に示す化合物2重量部、結着樹脂としてポリビニルブチラール樹脂1重量部、およびジクロロメタン120重量部をボールミルにて分散させた。得られた分散液を、導電性基体としてのアルミニ

ウム箔上にワイヤバーにて塗布した後、100℃で1時間乾燥し、0.5 μmの電荷発生層を得た。この電荷発生層上に、電子輸送剤として表1、表2に示す化合物を表示分の重量部、結着樹脂としてポリカーボネート樹脂100重量部をベンゼン800重量部に溶解した溶液をワイヤバーにて塗布し、90℃で1時間乾燥し、15 μmの電子輸送層を形成し、積層感光体を得た。

## 20 【0041】実施例11

導電性基体としてアルミ素管を用いること以外は、実施例1と同様にして積層感光体を得た。

## 【0042】実施例12

電子輸送層中に、酸化防止剤として2,6-ジtert-ブチル-p-クレゾールを5重量部含有させたこと以外は、実施例11と同様にして積層感光体を得た。

【0043】【電子写真感光体の評価】静電複写試験装置(川口電気社製、EPA-8100)を用いて、実施例1~10および比較例1~4で得られた感光体に印加電圧を加えて正に帯電させ、光源として白色ハロゲン光を用いて電子写真特性を測定し、その結果を表1、2に示した。なお、表中V<sub>1</sub>(V)は電圧を印加して、感光体を帯電させた時の感光体の初期表面電位を示し、またE1/2(μJ/cm<sup>2</sup>)は表面電位V<sub>1</sub>(V)が1/2になるのに要した時間より産出した半減露光量を示す。また、表中のV<sub>2</sub>(V)は露光開始から5秒経過後の表面電位を残留電位として測定したものである。

【0044】さらに、電子写真複写機(三田工業株式会社製、商品名LP-X2)に、実施例11~12で得られた積層感光体を装填し、1000サイクルの複写工程を行った。そして、上記電子写真複写機に取り付けた表面電位計を用いて実施例11~12で得られた積層感光体の初期V<sub>0</sub>(V)及び1000サイクル複写工程後V<sub>1000</sub>(V)の表面電位を測定し、その結果を表3に示した。

## 【0045】

【表1】

11

(7)

12

	CGM	CTM	添加量	$V_1$ (V)	$V_2$ (V)	$E_1/2$ ( $\mu J/cm^2$ )
実施例1	I	(A)	40	715	105	2.8
実施例2	II	(A)	40	703	123	3.0
実施例3	III	(A)	40	681	91	2.7
実施例4	IV	(A)	40	695	116	2.9
実施例5	V	(A)	40	692	153	3.3
実施例6	I	(B)	40	698	111	2.9
実施例7	I	(A)	10	696	185	3.9
実施例8	I	(A)	60	691	99	2.7
実施例9	VI	(A)	40	688	272	11.5
実施例10	VII	(A)	40	705	231	9.3

CGM : 電荷発生剤  
CTM : 電子輸送剤  
\* : 結晶析出

【0046】

【表2】

	CGM	CTM	添加量	$V_1$ (V)	$V_2$ (V)	$E_1/2$ ( $\mu J/cm^2$ )
比較例1	I	(C)	40	*	*	*
比較例2	I	(D)	40	*	*	*
比較例3	I	(A)	5	702	387	×
比較例4	I	(A)	70	*	*	*

CGM : 電荷発生剤  
CTM : 電子輸送剤  
\* : 結晶析出  
× : 半減しなかった

【0047】

30 【表3】

	CGM	CTM	添加量	酸化防止剤	$V_1$ (V)	$V_2$ (V)***
実施例11	I	(A)	40	なし	705	673
実施例12	I	(A)	40	あり	703	698

【0048】表1～表2より、本発明の積層感光体は電子輸送剤として非対称置換型ジフェノキノン誘導体を用いている為、実施例1～6および8～10から分かるように結着樹脂中に40重量%や60重量%という高濃度でも含有可能となり、含有量としては各実施例から明かなように10重量%～60重量%で帯電特性、残留電位および感度が優れたものとなる。これに比べて、比較例3～4から分かるように、含有量が10重量%以下の場合、残留電位が高く感度の悪化するものとなり、含有量が60重量%以上の場合、結晶が析出し使用不可能なものとなる。さらに実施例1～8と実施例9～10を比べると、イオン化ポテンシャルが5.3～5.6eVの範囲の電荷発生剤を用いると、より電子写真特性に優れた積層感光体を得られることが分かる。また、表3に

より明らかなように電子輸送層中に酸化防止剤を含有させると、繰り返し特性が向上することが分かる。

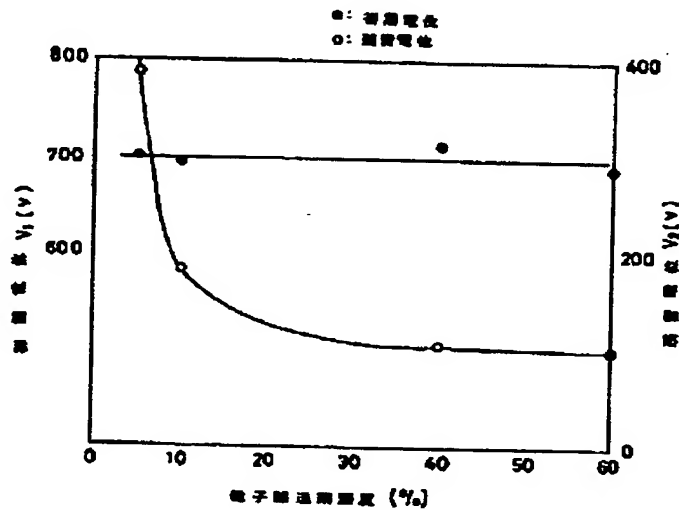
【0049】

【発明の効果】本発明によれば、ジフェノキノン誘導体の内でも非対称置換型のジフェノキノン誘導体を選択することにより結着剤中に高濃度に含有させることが可能となり、このものを電子輸送層中に10乃至60重量%の濃度で含有させると、初期電位が高く、残留電位が低く、感度が向上した電子写真用有機積層感光体が得られる。また、この際電荷発生層としてイオン化ポテンシャルが特定の範囲にあるものを選択し、これを非対称置換型のジフェノキノン誘導体の輸送層と組み合わせると、感光体の残留電位を一層低下させ、感度を一層向上させ

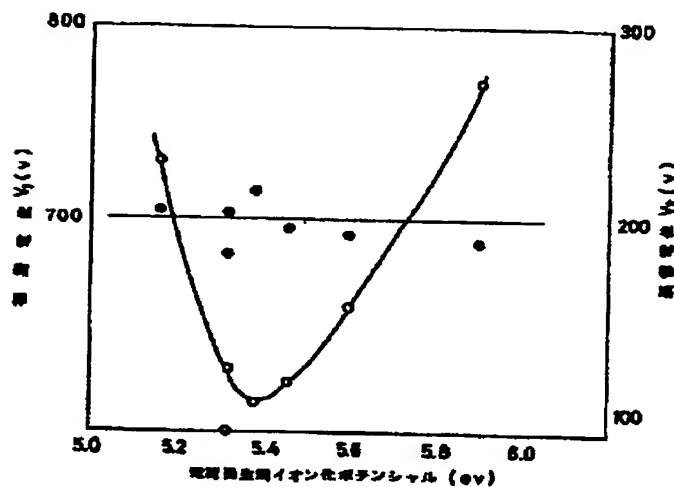
## 【図面の簡単な説明】

【図1】 電荷発生層及び電子輸送層の積層物からなり且つ電子輸送層中の非対称置換型ジフェノキノン誘導体の量比を変化させた有機積層感光体について、電子輸送層中の非対称置換型ジフェノキノン誘導体の濃度（横軸）と、帯電初期電位（左縦軸）及び帯電露光時残留電位（右縦軸）との関係をプロットしたグラフである。

【図1】



【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成4年2月3日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

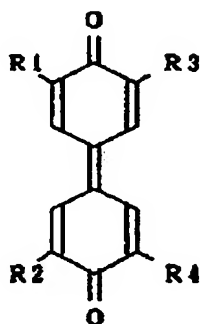
【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】

【発明の好適態様】本発明に用いるジフェノキノン誘導体としては、下記一般式

【化4】



\*式中、R1、R2、R3及びR4の各々は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等である、で表されるものが使用される。その適当な例は、これに限定されないが、3,5-ジメチル-3,5-ジtert-ブチルジフェノキノン、3,3'-ジメチル-5,5'-ジtert-ブチルジフェノキノン、3,5,3',5'-テトラメチルジフェノキノン、3,5,3',5'-テトラtert-ブチルジフェノキノン、3,5,3',5'-テトラフェニルジフェノキノン、3,5,3',5'-テトラシクロヘキシルジフェノキノン、等を挙げることができるが、下記式【I】、【II】あるいは式【III】の関係を満足させる置換基を有するジフェノキノン誘導体は、分子の対称性が低いため分子間の相互作用が小さく、溶解性に優れているために好ましい。

【数1】

\*

$$(R1の炭素数=R3の炭素数) > (R2の炭素数=R4の炭素数) \dots \text{【I】}$$

【数2】

$$(R1の炭素数=R2の炭素数) > (R3の炭素数=R4の炭素数) \dots \text{【II】}$$

【数3】

$$(R1の炭素数=R4の炭素数) > (R2の炭素数=R3の炭素数) \dots \text{【III】}$$

これらのジフェノキノン誘導体は、一種または二種以上混合して用いることもできる。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】電子輸送剤

(A) 3,5-ジメチル-3,5'-ジtert-ブチルジフェノキノン

(B) 3,3'-ジメチル-5,5'-ジtert-ブチルジフェノキノン

(C) 3,5,3',5'-テトラフェニルジフェノキノン

(D) 3,5,3',5'-テトラtert-ブチルジフェノキノン

This Page Blank (uspto)